

(10) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-192658

(43) 公開日 平成9年(1997)7月29日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 2 F 1/32			C 0 2 F 1/32	
B 0 1 D 19/00			B 0 1 D 19/00	H
	61/02	5 0 0		61/02 5 0 0
B 0 1 J 23/44			B 0 1 J 23/44	M
C 0 2 F 1/20			C 0 2 F 1/20	A

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-7207

(22) 出願日 平成8年(1996)1月19日

(71) 出願人 000245531

野村マイクロ・サイエンス株式会社
神奈川県厚木市岡田二丁目9番8号

(72) 発明者 知野 秀一

神奈川県厚木市岡田2丁目9番8号 野村
マイクロ・サイエンス株式会社内

(72) 発明者 中村 穰

神奈川県厚木市岡田2丁目9番8号 野村
マイクロ・サイエンス株式会社内

(72) 発明者 木暮 雅彦

神奈川県厚木市岡田2丁目9番8号 野村
マイクロ・サイエンス株式会社内

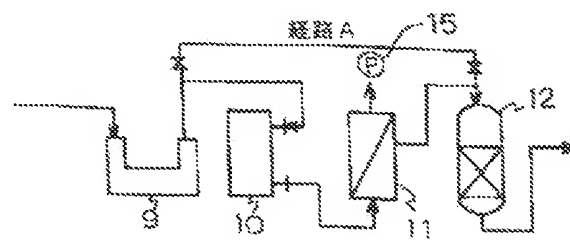
(74) 代理人 弁理士 須山 佐一

(54) 【発明の名称】 超純水製造装置

(57) 【要約】

【課題】超純水中のTOC濃度および溶存酸素濃度の増加と機器の劣化とをほぼ防止する超純水製造装置を提供すること。

【解決手段】一次純水から超純水を製造する超純水製造装置において、180～190nmの波長を有する紫外線を発生する第1の紫外線照射装置と、190nmを超える波長からなる紫外線を発生する第2の紫外線照射装置と、膜脱気装置と、ポリッシャー装置とを流路に沿って配置する、あるいはアニオン交換樹脂を充填した単床式イオン交換装置と、180～190nmの波長を有する紫外線を発生する紫外線照射装置と、膜脱気装置と、ポリッシャー装置とを流路に沿って配置する。または180～190nmの波長を有する紫外線を発生する紫外線照射装置と、パラジウム触媒樹脂を充填した触媒樹脂装置と、ポリッシャー装置とを流路に沿って配置することとを特徴とする超純水製造装置による。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 一次純水から超純水を製造する超純水製造装置において、180～190nmの波長を有する紫外線を発生する第1の紫外線照射装置と、190nmを超える波長からなる紫外線を発生する第2の紫外線照射装置と、膜脱気装置と、ポリッシャー装置とを流路に沿って配置したことを特徴とする超純水製造装置。

【請求項2】 一次純水から超純水を製造する超純水製造装置において、アニオン交換樹脂を充填した単床式イオン交換装置と、180～190nmの波長を有する紫外線を発生する紫外線照射装置と、膜脱気装置と、ポリッシャー装置とを流路に沿って配置したことを特徴とする超純水製造装置。

【請求項3】 一次純水から超純水を製造する超純水製造装置において、180～190nmの波長を有する紫外線を発生する紫外線照射装置と、パラジウム触媒樹脂を充填した触媒樹脂装置と、ポリッシャー装置とを流路に沿って配置したことを特徴とする超純水製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、液晶や半導体素子を製造する電子工業、原子力発電所あるいは医薬品製造工場等で広く利用される超純水を製造する超純水製造装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来から、液晶や半導体素子（LSI）、あるいは医薬品の製造工程においては、イオン状物質、微粒子、有機物、溶存ガスおよび生菌等の含有量の極めて少ない超純水が用いられている。特に、電子工業においては、LSIの集積度の増加に伴って超純水の純度に対する要求は益々厳しくなっており、特に、超純水中のTOCおよび溶存酸素の低減が大きな課題である。

【0003】 一般に、超純水の製造は、原水中の濁質成分を除去する前処理システム、イオン状物質、微粒子、有機物、溶存ガスおよび生菌等を除去する一次系システムおよび一次系システムより得られた一次純水の精密仕上げを目的とした二次系システムの組み合わせにより行われている。

【0004】 ところで、一次純水の精密仕上げを目的とした二次系システムにおいては、超純水中の有機物濃度を減少させるための処理方法として、イオン交換処理や逆浸透法による膜処理の施された一次純水に紫外線を照射して含有有機物を分解し、次いで、この分解した有機物を混床式イオン交換装置により除去する方法が知られている。また、被処理水である一次純水に照射する紫外線として、180～190nm（特に184.9nm）の波長を有する紫外線を用いることにより、効率的に含有有機物の分解が達成されることも知られている（特開平1-164488号公報）。

【0005】 ところが、一次系システムにより有機物濃度を極めて低濃度にまで減少させた被処理水である一次純水を、180～190nmの波長を有する紫外線を発生する紫外線照射装置と混床式イオン交換装置とを有する二次系システムにおいて処理した際に、混床式イオン交換装置を通過した被処理水中のTOC濃度と溶存酸素濃度が、二次系システムにおいて処理する以前の一次純水に比べて上昇するという問題が発生した。また、180～190nmの波長を有する紫外線を発生する紫外線照射装置の後段に膜脱気装置を配置した二次系システムでは、膜脱気装置の脱気膜の劣化が著しくなるという問題が発生した。

【0006】 すなわち、一次系システムにより有機物濃度を極めて低濃度にまで減少させた一次純水を従来の二次系システムにより処理する場合、得られた超純水中のTOC濃度および溶存酸素濃度の増加や、二次系システムを構成する機器、特に膜脱気装置の脱気膜やイオン交換装置のイオン交換樹脂等の劣化が著しくなるという問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記従来の問題を解決すべくなされたもので、超純水中のTOC濃度および溶存酸素濃度の増加と機器の劣化とをほぼ防止する超純水製造装置を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 上述したように、一次系システムにより有機物濃度を極めて低濃度にまで減少させた一次純水を従来の二次系システムにより処理する場合、混床式イオン交換装置を通過した被処理水中のTOC濃度と溶存酸素濃度が、二次系システムにおいて処理する以前の一次純水に比べて大きく上昇し、また、イオン交換装置に充填されたイオン交換樹脂が劣化する。さらに、180～190nmの波長を有する紫外線を発生する紫外線照射装置の後段に膜脱気装置を配置した二次系システムでは、膜脱気装置の脱気膜の劣化が著しくなる。

【0009】 これらの問題について、本発明者らが鋭意研究した結果、有機物濃度を極めて低濃度にまで減少させた一次純水に対し、180～190nmの波長を有する紫外線、特に、184.9nmに波長のピークを有する紫外線を紫外線照射装置により照射した場合、当該紫外線照射装置出口において微量の過酸化水素（ H_2O_2 ）がリークすることを見いだした。微量の過酸化水素が生成する機構としては次式に示すように、水の紫外線分解により生成したOHラジカル（ヒドロキシルラジカル）が一次純水中の微量な有機物と反応できず、OHラジカル同士が反応して生成する機構が提示される。

【0010】 $H_2O + h\nu \rightarrow \cdot OH$ 

そして、リークした過酸化水素が後段に設置されたガリ

リッシャー装置（イオン交換装置）内部のイオン交換樹脂を酸化劣化させることによりイオン交換樹脂から微細な樹脂の破片や有機物等が発生し、ポリリッシャー装置（イオン交換装置）を通過した被処理水中のTOC濃度が、二次系システムにおいて処理する以前の一次純水に比べて上昇したと推測することができるのである。また、リークした過酸化水素がポリリッシャー装置（イオン交換装置）内部のイオン交換樹脂を酸化劣化させる際、一部の過酸化水素が酸素と水とに分解されることにより、ポリリッシャー装置（イオン交換装置）を通過した被処理水中の溶解酸素濃度が、二次系システムにおいて処理する以前の一次純水に比べて上昇したと推測される。さらに、180～190nmの波長を有する紫外線を発生する紫外線照射装置の後段に膜脱気装置を配置した場合には、リークした過酸化水素により膜脱気装置の膜脱気が急速に酸化劣化したと推測することができるのである。

【0011】そこで、本発明に係る超純水製造装置は、一次純水から超純水を製造する超純水製造装置において、180～190nmの波長を有する紫外線を発生する第1の紫外線照射装置と、190nmを超える波長からなる紫外線を発生する第2の紫外線照射装置と、膜脱気装置と、ポリリッシャー装置とを流路に沿って配置したことを特徴としている。

【0012】また、本発明に係る超純水製造装置は、一次純水から超純水を製造する超純水製造装置において、アニオン交換樹脂を充填した単床式イオン交換装置と、180～190nmの波長を有する紫外線を発生する紫外線照射装置と、膜脱気装置と、ポリリッシャー装置とを流路に沿って配置したことを特徴としている。

【0013】さらに、本発明に係る超純水製造装置は、一次純水から超純水を製造する超純水製造装置において、180～190nmの波長を有する紫外線を発生する紫外線照射装置と、パラジウム触媒樹脂を充填した触媒樹脂装置と、ポリリッシャー装置とを流路に沿って配置したことを特徴としている。

【0014】本発明においては、被処理水である一次純水は、180～190nmの波長を有する紫外線を発生する第1の紫外線照射装置に導入され、被処理水中に溶解する有機物がほぼ完全に有機酸あるいは二酸化炭素にまで分解される。次に、被処理水は、第1の紫外線照射装置から190nmを超える波長を発生する第2の紫外線照射装置に導入され、被処理水中に含まれる微量の過酸化水素が酸素と水とに分解される。次いで、被処理水は、第2の紫外線照射装置から気体透過膜を装備した膜脱気装置に導入され、第1の紫外線照射装置において発生した二酸化炭素と第2の紫外線照射装置において発生した酸素とが除去される。最後に、膜脱気装置において脱ガスされた被処理水は、膜脱気装置からポリリッシャー装置に導入され、被処理水中のイオン成分が除去される。

【0015】また、本発明においては、被処理水である一次純水は、アニオン交換樹脂、特に好ましくは強塩基性アニオン交換樹脂を充填した単床式イオン交換装置に導入され、被処理水中のアニオン成分が除去されるとともに、被処理水中のpHはアルカリサイドにシフトされる。次に、被処理水は、180～190nmの波長を有する紫外線を発生する紫外線照射装置に導入され、被処理水中に溶解する有機物がほぼ完全に有機酸あるいは二酸化炭素にまで分解される。また同時に、OHラジカル同士反応により生成した過酸化水素は、被処理水のpHがアルカリサイドにシフトしているために自己分解し、酸素と水に変化する。次いで、被処理水は、気体透過膜を装備した膜脱気装置に導入され、紫外線照射装置により発生した酸素と二酸化炭素が除去される。最後に、膜脱気装置において脱ガスされた被処理水は、ポリリッシャー装置に導入され、被処理水中のイオン成分が除去される。

【0016】さらに、本発明においては、被処理水である一次純水は、180～190nmの波長を有する紫外線を発生する紫外線照射装置に導入され、被処理水中に溶解する有機物がほぼ完全に有機酸あるいは二酸化炭素にまで分解される。次に、被処理水はパラジウムを担持した触媒樹脂が充填された触媒樹脂装置に導入され、被処理水中の過酸化水素がパラジウムを担持した触媒樹脂装置表面上で紫外線照射装置において生成した水素と反応して水に変化する。

【0017】
$$H_2O_2 + H_2 + Pd \rightarrow 2H_2O + Pd$$
最後に、被処理水はポリリッシャー装置に導入され、被処理水中のイオン成分が除去される。

【0018】本発明において処理の対象となる一次純水は、通常、電気伝導度16MΩ・cm以上、0.2μm以上の微粒子数100個/ml以下、TOC濃度5ppb程度以下のものが主流である。

【0019】また、180～190nmの波長を有する紫外線を発生する紫外線照射装置としては、180～190nm、とりわけ184.9nmの波長の紫外線を発生するものであれば、殺菌波長である254nmの紫外線を同時に発生していてもよい。上記紫外線照射装置としては特に制限は無いが、本発明においては、紫外線酸化用低圧紫外線ランプを用いるのが好ましい。なお、この紫外線による反応は以下に示した通りであり、(1)一次純水より生成したOHラジカル（ヒドロキシルラジカル）により、(2)被処理水である一次純水中の有機物がカルボン酸等の有機酸の段階まで酸化分解され、(3)さらに一部は二酸化炭素にまで酸化分解されるというものである。

【0020】(1) $H_2O + h\nu \rightarrow \cdot OH$

(2) $R-C + \cdot OH \rightarrow RCOOH$

(3) $RCOOH + \cdot OH \rightarrow CO_2 + H_2O$

また、被処理水である一次純水中の溶解有機物が微量で

ある場合、(4) OHラジカル同士の反応により過酸化水素が同時に発生する。

【0021】(4) $\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$

また、190nmを超える波長を発生する紫外線照射装置としては特に制限はないが、本発明においては、主波長が254nmの殺菌用紫外線ランプを好適に用いることができる。ここで、190nmを超える波長を発生する紫外線照射装置を使用する理由は、190nm以下の波長の紫外線、特に184.9nmの波長を有する紫外線が発生する紫外線照射装置を使用した場合、被処理水中に過酸化水素が新たに発生するからである。なお、上記紫外線による反応は以下に示した通りであり、(5) 被処理水中に含まれる微量の過酸化水素が酵素と水に分解される。

【0022】(5) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{h}\nu \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$

また、紫外線照射装置により紫外線を照射した後に、被処理水中からイオン成分を除去する場合、通常、ポリッシャー装置に被処理水を導入する。このとき使用されるポリッシャー装置としては、被処理水中の二酸化炭素、有機酸あるいは他のイオン成分を除去するために強塩基性アニオン交換樹脂及びカチオン交換樹脂を充填した非再生型の混床式イオン交換装置を好ましく用いることができる。イオン交換装置に用いるイオン交換樹脂としては、新品もしくはそれに類する破砕が無く、イオン交換性能が高く、また溶出のないものが望ましい。イオン交換樹脂に要求される性能は、本発明で用いられる再生型あるいは非再生型の単床式イオン交換装置に充填して用いられる強塩基性アニオン交換樹脂についても同様である。

【0023】本発明において、被処理水である一次純水が、アニオン交換樹脂、好ましくは強塩基性アニオン交換樹脂を充填した単床式イオン交換装置に導入されると、被処理水中のアニオン成分が除去されるとともに、被処理水中のpHはアルカリサイドにシフトされるが、このとき被処理水のpHは8~12程度になるように設定される。

【0024】また、脱気装置に用いる脱気膜としては、有効膜面積が大きく、脱気膜成分の溶出のないものが望ましい。

【0025】触媒樹脂装置に充填される触媒樹脂としては、アニオン交換樹脂等の樹脂に触媒成分としてパラジウムを担持したものが用いられるが、触媒活性を高める目的から、より微細な細孔を有し表面積の大きな触媒樹脂を用いることが好ましい。また、本発明により得られた超純水は、ユースポイントに供給されて利用されることになるが、超純水の水質は、電気伝導度18MΩ・cm以上、TOC濃度および溶存酸素濃度は1ppb以下にまで高められる。

【0026】

【発明の実施の形態】以下に、図面を参照しながら本発

明の実施例について詳細に説明する。なお、各図面において、同一の構成には同一符号を付し詳細な説明は省略する。また、本発明は、その要旨を逸脱しないならば、本実施例に限定されるものではない。図4は、本発明の実施対象である一次純水を製造するための一次純水製造装置の一実施例を示した図である。

【0027】図4において、符号1は、市水中の濁質成分を除去するための膜前処理装置（野村マイクロ・サイエンス（株）、NML-E）、符号2は逆浸透膜装置（日東電工（株）、NTR-759-UP）である。また、符号3および6は混床式イオン交換装置であり、アニオン交換樹脂として強塩基性アニオン交換樹脂デュオライトA-113plus（ローム&ハース社）を331と、カチオン交換樹脂として強酸性カチオン交換樹脂デュオライトC-20（ローム&ハース社）を231使用し、これらを予め再生してOH型とH型とに変換した後に混合充填したものである。なお、混床式イオン交換装置3、6および11のイオン交換容量は、9当量/l-Resinである。符号4は、水封式真空ポンプ（二国機械工業（株）、25BET、2500l/min、25torr）16が接続され、充填材としてアラレットSタイプ（日鉄化工機（株）、充填径250mm、充填層高2000mm）を充填して、窒素ガスと被処理水との体積比率を、0.03:1とした窒素ガス添加方式の真空脱気装置である。符号5は、低圧紫外線ランプ酸化装置（千代田工販（株）、TDFL-4、照射量0.25kWh/m²）であり、185nm付近の波長をピークとする紫外線が発生する。また、符号7は、水温を25℃に一定に保つためのプレート式熱交換装置（（株）日板製作所、UX-016-HJ-8）、符号8は、生成された一次純水を一旦貯蔵するPVD製的一次純水タンクである。なお、ここでは、膜前処理装置1が前処理システム、逆浸透膜装置2から一次純水タンク8までが一次系システムと区分される。本実施例および本比較例は、このように構成された一次純水製造装置を用いて製造された一次純水を対象として実施された。

【0028】（実施例1および比較例1）図1は、本発明の一実施例である超純水製造装置（二次系システム）の構成を示した図である。

【0029】図1において、符号9は、低圧紫外線ランプ酸化装置（千代田工販（株）、TDFL-4、照射量0.25kWh/m²）であり、185nm付近の波長をピークとする紫外線が照射される。符号10は、紫外線殺菌ランプ装置（アクアファイン社、MP-2-SL、0.06kWh/m²）であり、254nmの殺菌波長を主波長とする紫外線を発生する。符号11は、有効膜面積19.3m²の脱気膜モジュール（ヘキスト・インターナショナル東京（株）、リキール5PCM-113）を充填し、ドライ真空ポンプ（（株）宇野深堀鐵工所、TS075、1500l/min、25torr）

r)を装備した膜脱気装置である。符号12は、ポリッシャー装置であり、アニオン交換樹脂として強塩基性アニオン交換樹脂デュオライトA-113 plus (ローム&ハース社)を331、カチオン交換樹脂として強酸性カチオン交換樹脂デュオライトC-20 (ローム&ハース社)を231使用し、これらを予め再生してOH型とH型とに変換した後に混合充填した混床式イオン交換装置となっている。この混床式イオン交換装置のイオン交換容量は0.9当量/l-Resinである。

【0030】また、経路Aは、本発明の超純水製造装置との比較のために、低圧紫外線ランプ酸化装置9において185nm付近の波長をピークとする紫外線が照射された被処理水を、紫外線殺菌ランプ装置10と膜脱気装置11とをバイパスしてポリッシャー装置12に供給するラインである。なお、低圧紫外線ランプ酸化装置9の出口、ポリッシャー装置12の入口および出口における被処理水中の過酸化水素濃度の測定には、連続式過酸化水素濃度計(電気化学計器(株)、CHP-003)を使用した。

【0031】膜前処理装置1に供給する原水として厚木*20

	実施例1		比較例1	
	入口	出口	入口	出口
電気伝導度(MΩ・cm)	18.1	18.2	18.1	18.2
TOC (ppb)	1.0	0.6	1.0	1.3
溶存酸素 (ppb)	0.5	0.5	0.5	4.3
H ₂ O ₂ (ppm)	0.00	0.00	0.02	0.00

表1から明らかなように、実施例1においては低圧紫外線ランプ酸化装置9の出口における被処理水中の過酸化水素濃度が0.02ppmであったのに対し、ポリッシャー装置12の入口での被処理水中の過酸化水素濃度は0.00ppmと減少している。一方、比較例1においては、ポリッシャー装置12の入口での被処理水中の過酸化水素濃度は、低圧紫外線ランプ酸化装置9の出口における被処理水中の過酸化水素濃度0.02ppmと同値であった。これは、実施例1では、紫外線殺菌ランプ装置10に被処理水を通過させたために被処理水中の過酸化水素が分解されたのに対し、比較例1では紫外線殺菌ランプ装置10をバイパスさせたために被処理水中の過酸化水素が分解されず、低圧紫外線ランプ酸化装置9よりリークした過酸化水素がポリッシャー装置12の入口まで到達したものと推測される。

【0035】その結果、実施例1では、ポリッシャー装置12の入口と比較してポリッシャー装置12の出口におけるTOC濃度が著しく減少し、溶存酸素濃度の上昇も防止されているが、比較例1では、ポリッシャー装置12の出口におけるTOC濃度および溶存酸素濃度は共に実施例1に比べて高く、被処理水中への有機成分の溶出と溶存酸素の増加が認められる。

【0036】これは、実施例1においては被処理水中の過酸化水素が分解されたために、ポリッシャー装置12

*市水を使用し、一次系システムにより一次純水を生成した。得られた一次純水の平均水質は、電気伝導度18.0MΩ・cm、TOC濃度1.1ppb、そして、溶存酸素濃度1.3ppbであった。次いで、一次純水タンク8より一次純水を二次系システムに供給し、超純水を経時的に連続して製造した(実施例1)。

【0032】また、低圧紫外線ランプ酸化装置9において、185nm付近の波長をピークとする紫外線が照射された被処理水を、経路Aにより紫外線殺菌ランプ装置10および膜脱気装置11をバイパスしてポリッシャー装置12に供給されたこと以外は、実施例1と全く同一にして、超純水を経時的に連続して製造した(比較例1)。なお、本実施例及び本比較例においては、低圧紫外線ランプ酸化装置9の出口における被処理水中の過酸化水素濃度は共に0.02ppmであった。

【0033】表1に、本実施例および本比較例における、ポリッシャー装置12の入口および出口での被処理水の水質測定結果を示す。

【0034】

【表1】

は所定の性能を十分に発揮することができたが、比較例1においては、被処理水中の過酸化水素濃度がポリッシャー装置12の出口で0.00ppmと減少していることから明らかなように、低圧紫外線ランプ酸化装置9よりリークした過酸化水素がポリッシャー装置12中のイオン交換樹脂を酸化劣化させて有機物等を生成し、また、ポリッシャー装置12中のイオン交換樹脂を酸化劣化させる際に、被処理水中の過酸化水素がイオン交換樹脂表面で酸素と水とを生成したため、処理水中のTOC濃度および溶存酸素濃度を増加させたためと考えられる。

【0037】(実施例2および比較例2)図2は、本発明の他の実施例である超純水製造装置(二次系システム)の構成を示した図である。

【0038】図2において、符号13は、単床式イオン交換装置であり、アニオン交換樹脂として強塩基性アニオン交換樹脂デュオライトA-113 plus (ローム&ハース社)561を予め再生し、OH型に変換した後に充填したものである。符号9、11および12は、それぞれ低圧紫外線ランプ酸化装置、膜脱気装置およびポリッシャー装置であり、図1と全く同一のものである。

【0039】経路Bは、本発明の超純水製造装置との比較のために、単床式イオン交換装置13をバイパスして被処理水である一次純水を低圧紫外線ランプ酸化装置9

に供給するラインである。

【0040】そして、一次純水タンク8より一次純水をこの超純水製造装置（二次系システム）に供給し、超純水を経時的に連続して製造した（実施例2）。

【0041】また、一次純水タンク8からの一次純水を、経路Bにより単床式イオン交換装置13をバイパスして低圧紫外線ランプ酸化装置9に供給したこと以外 *

*は、実施例2と全く同一にして超純水を経時的に連続して製造した（比較例2）。

【0042】表2に、本実施例および本比較例における、ポリッシャー装置12の入口および出口での被処理水の水質測定結果を示す。

【0043】

【表2】

	実施例2		比較例2	
	入口	出口	入口	出口
電気伝導度($\mu\text{S}\cdot\text{cm}$)	17.8	18.2	18.0	18.2
TOC (ppb)	0.9	0.7	1.0	1.3
溶存酸素 (ppb)	0.5	0.5	0.5	0.5
H ₂ O ₂ (ppm)	0.00	0.00	0.02	0.00

なお、本実施例及び本比較例においては、低圧紫外線ランプ酸化装置9の出口における被処理水中の過酸化水素濃度は、それぞれ0.00ppm、0.02ppmであった。

【0044】表2から明らかなように、実施例2においては、ポリッシャー装置12の入口および出口での被処理水中の過酸化水素濃度は0.00ppmであり、一方、比較例1においては、ポリッシャー装置12の入口での被処理水中の過酸化水素濃度は、低圧紫外線ランプ酸化装置9の出口における被処理水中の過酸化水素濃度0.02ppmと同値であった。これは、実施例2では、単床式イオン交換装置13に被処理水を通過させたために被処理水のpHがアルカリ側にシフト（本実施例におけるpHは8.7、pHの測定は純水用pH計、東亜電波工業（株）、FAR-101による）することから、低圧紫外線ランプ酸化装置9で発生した過酸化水素が自己分解したのに対し、比較例2では単床式イオン交換装置13をバイパスしたために、低圧紫外線ランプ酸化装置9に供給される被処理水のpHが中性付近であり、このため低圧紫外線ランプ酸化装置9内で発生した過酸化水素が自己分解しないために低圧紫外線ランプ酸化装置9より過酸化水素がリークしてポリッシャー装置12の入口まで到達したものと推測される。

【0045】その結果、実施例2では、ポリッシャー装置12の入口と比較してポリッシャー装置12の出口におけるTOC濃度が著しく減少し、溶存酸素濃度の上昇も防止されているが、比較例2では、ポリッシャー装置12の出口におけるTOC濃度および溶存酸素濃度は共に実施例1に比べて高く、被処理水中への有機成分の溶出と溶存酸素の増加が認められる。

【0046】これは、実施例2においては被処理水中の過酸化水素が自己分解したために、ポリッシャー装置12は所定の性能を十分に発揮することができたが、比較例2においては、被処理水中の過酸化水素濃度がポリッシャー装置12の出口で0.00ppmと減少している

ことから明らかなように、低圧紫外線ランプ酸化装置9よりリークした過酸化水素がポリッシャー装置12中のイオン交換樹脂を酸化劣化させて有機物等を生成し、また、ポリッシャー装置12中のイオン交換樹脂を酸化劣化させる際に、被処理水中の過酸化水素がイオン交換樹脂表面で酸素と水とを生成したため、処理水中のTOC濃度および溶存酸素濃度を増加させたためと考えられる。

【0047】（実施例3および比較例3）図3は、本発明の他の実施例である超純水製造装置（二次系システム）の構成を示した図である。

【0048】図3において、符号14は、樹脂担体にパラジウムを担持した触媒樹脂（パイエル社、K6333）を561充填したパラジウム触媒樹脂装置である。また、符号9および12は、それぞれ低圧紫外線ランプ酸化装置およびポリッシャー装置であり、図1と全く同一のものである。

【0049】経路Cは、本発明の超純水製造装置との比較のために、低圧紫外線ランプ酸化装置9において185nm付近の波長をピークとする紫外線が照射された被処理水を、パラジウム触媒樹脂装置14をバイパスしてポリッシャー装置12に供給するラインである。

【0050】そして、一次純水タンク8より一次純水をこの超純水製造装置（二次系システム）に供給し、超純水を経時的に連続して製造した（実施例3）。

【0051】また、一次純水タンク8からの一次純水を、経路Cによりパラジウム触媒樹脂装置14をバイパスしてポリッシャー装置12に供給したこと以外は、実施例3と全く同一にして超純水を経時的に連続して製造した（比較例3）。

【0052】表3に、本実施例および本比較例における、ポリッシャー装置12の入口および出口での被処理水の水質測定結果を示す。

【0053】

【表3】

	実施例3		比較例3	
	入口	出口	入口	出口
電気伝導度(MΩ・cm)	17.9	18.2	18.1	18.2
T O C (ppb)	0.9	0.7	1.0	1.2
溶存酸素 (ppb)	0.8	0.8	0.8	4.8
H ₂ O ₂ (ppm)	0.00	0.00	0.02	0.00

なお、本実施例及び本比較例においては、低圧紫外線ランプ酸化装置9の出口における被処理水中の過酸化水素濃度は、共に0.02ppmであった。

【0054】表3から明らかなように、実施例3においては、ポリッシャー装置12の入口および出口での被処理水中の過酸化水素濃度は0.00ppmであり、一方、比較例3においては、ポリッシャー装置12の入口での被処理水中の過酸化水素濃度は、低圧紫外線ランプ酸化装置9の出口における被処理水中の過酸化水素濃度0.02ppmと同値であった。これは、実施例3では、パラジウム触媒樹脂装置14に被処理水を通過させたために低圧紫外線ランプ酸化装置9内で発生した過酸化水素が分解されたのに対し、比較例3では、パラジウム触媒樹脂装置14をバイパスしたために低圧紫外線ランプ酸化装置9内で発生した過酸化水素が分解されず、低圧紫外線ランプ酸化装置9よりリークした過酸化水素がポリッシャー装置12の入口まで到達したものと推測される。

【0055】その結果、実施例3では、ポリッシャー装置12の入口と比較してポリッシャー装置12の出口におけるT O C濃度が著しく減少し、溶存酸素濃度の上昇も防止されているが、比較例3では、ポリッシャー装置12の出口におけるT O C濃度および溶存酸素濃度は共に実施例3に比べて高く、被処理水中への有機成分の溶出と溶存酸素の増加が認められる。

【0056】これは、実施例3においては被処理水中の過酸化水素が分解されたために、ポリッシャー装置12は所定の性能を十分に発揮することができたが、比較例3においては、被処理水中の過酸化水素濃度がポリッシャー装置12の出口で0.02ppmと減少していることから明らかなように、低圧紫外線ランプ酸化装置9よりリークした過酸化水素がポリッシャー装置12中のイオン交換樹脂を酸化劣化させて有機物等を生成し、また、ポリッシャー装置12中のイオン交換樹脂を酸化劣化させる際に、被処理水中の過酸化水素がイオン交換樹脂表面で酸と水とを生成したため、処理水中のT O C濃度および溶存酸素濃度を増加させたためと考えられる。

【0057】以上から明らかなように、本発明の超純水製造装置においては、超純水を製造する過程で生成した過酸化水素に起因する各種の障害、特に、超純水中のT

O C濃度および溶存酸素濃度の上昇やイオン交換装置のイオン交換樹脂等の機器の劣化をほぼ防止できることは明らかである。

【0058】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、過酸化水素を含有する被処理水（一次純水）を、190nmを超える波長を発生する紫外線照射装置またはパラジウム触媒樹脂装置に通過させ、あるいは被処理水のpHをアルカリ側にシフトさせた後、被処理水を180～190nmの波長を有する紫外線を発生する紫外線照射装置に通過させるので、超純水の製造過程で生成する過酸化水素を分解、除去することが可能となる。このため、被処理水中に生成した過酸化水素に起因するイオン交換樹脂の劣化および酸素の発生をほぼ防止できるので、超純水中のT O C濃度および溶存酸素濃度の増加とイオン交換装置のイオン交換樹脂および膜脱気装置の脱気膜等の機器の劣化とをほぼ防止することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例である超純水製造装置（二次系システム）の構成を示した図である。

【図2】本発明の他の実施例である超純水製造装置（二次系システム）の構成を示した図である。

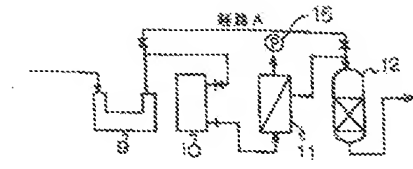
【図3】本発明の他の実施例である超純水製造装置（二次系システム）の構成を示した図である。

【図4】本発明の実施対象である一次純水を製造するための一次純水製造装置の一実施例を示した図である。

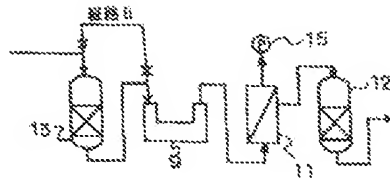
【符号の説明】

- 1.....膜前処理装置 2.....逆浸透膜装置
- 3.....混床式イオン交換装置 4.....真空脱気装置
- 5.....低圧紫外線ランプ酸化装置 6.....混床式イオン交換装置
- 7.....プレート式熱交換装置 8.....一次純水タンク
- 9.....低圧紫外線ランプ酸化装置 10.....紫外線照射装置
- 11.....膜脱気装置 12.....ポリッシャー装置
- 13.....単床式イオン交換装置 14.....パラジウム触媒樹脂装置
- 15.....ドライ真空ポンプ 16.....水封式真空ポンプ

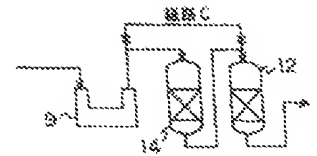
【図 1】



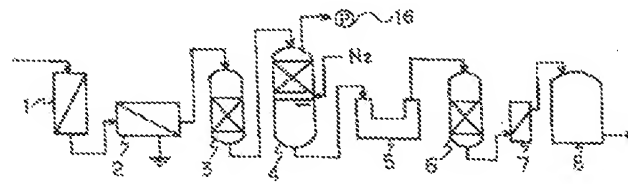
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 2 F	1/42		C 0 2 F	A
	1/44			J
	1/70			Z

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-192658

(43)Date of publication of application : 29.07.1997

(51)Int.Cl.

C02F 1/32

B01D 19/00

B01D 61/02

B01J 23/44

C02F 1/20

C02F 1/42

C02F 1/44

C02F 1/70

(21)Application number : 08-007207 (71)Applicant : NOMURA MICRO SCI CO LTD

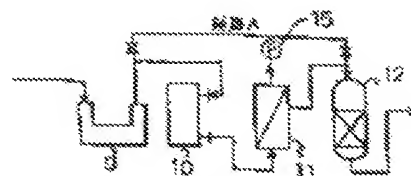
(22)Date of filing : 19.01.1996 (72)Inventor : CHINO SHUICHI
NAKAMURA MINORU
KOGURE MASAHIKO

(54) MANUFACTURING DEVICE OF ULTRAPURE WATER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent an increase of a TOC concn. and a dissolved oxygen concn. in an ultrapure water and to prevent a deterioration of an equipment by arranging the first UV rays irradiation device, the second UV rays irradiation device irradiating the UV rays having a wavelength more than that of the first UV rays, a membrane deaeration device and a polisher device along a passage.

SOLUTION: A production method of the ultrapure water is constituted by providing a low pressure UV lamp oxidizing device 9, a UV germicidal lamp device 10, the membrane deaeration device 11 and the polisher device 12, etc. Then the primary pure water whose org. matter concn. is reduced till a low concn. is irradiated with the UV rays having 180-190nm wavelength by using the low pressure UV lamp oxidizing device 9, and an obtained treated water is supplied to the polisher device 12 by a rout A. In this way, a hydrogen peroxide concn. in a treated water at an inlet of the polisher device 12 is reduced to 0.00ppm compared with that in the treated water at an outlet of the low pressure UV lamp oxidizing device 9 which is about 0.02ppm.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Ultrapure water equipments characterized by having arranged the 1st black light which generates the ultraviolet rays which have the wavelength of 180-190nm in the ultrapure water equipments which manufacture ultrapure water from primary pure water, the 2nd black light which generates the ultraviolet rays which consist of wavelength exceeding 190nm, a film deaerator, and polisher equipment along passage.

[Claim 2] Ultrapure water equipments characterized by having arranged the single bed system ion exchange unit filled up with the anion exchange resin in the ultrapure water equipments which manufacture ultrapure water, the black light which generates the ultraviolet rays which have the wavelength of 180-190nm, a film deaerator, and polisher equipment along passage from primary pure water.

[Claim 3] Ultrapure water equipments characterized by having arranged the black light which generates the ultraviolet rays which have the wavelength of 180-190nm in the ultrapure water equipments which manufacture ultrapure water, the catalyst resin equipment filled up with palladium catalyst resin, and polisher equipment along passage from primary pure water.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the ultrapure water equipments which manufacture the ultrapure water widely used by the electronic industry and the nuclear power plant which manufacture liquid crystal and a semiconductor device, or the drugs plant.

[0002]

[Description of the Prior Art] From the former, very little ultrapure water of contents, such as ion-like matter, a particle, the organic substance, dissolved gas, and a viable cell, is used in the production process of liquid crystal, or a semiconductor device (LSI) or drugs. Especially the demand of on electronic industry and as opposed to the purity of ultrapure water in connection with the increment in the degree of integration of LSI is becoming still severer, and is the technical problem that tauOC in ultrapure water and reduction of dissolved oxygen are big especially.

[0003] Generally, manufacture of ultrapure water is performed by the combination of the secondary system system aiming at precision finishing of the primary pure water obtained from the primary system system and primary system system from which the pretreatment system from which the suspended matter component in raw water is removed, the ion-like matter, a particle, the organic substance, dissolved gas, a viable cell, etc. are removed.

[0004] By the way, in the secondary system system aiming at precision finishing of primary pure water, ultraviolet rays are irradiated, the content organic substance is disassembled into the primary pure water with which ion exchange treatment and the membrane process by reverse osmosis were performed as an art for decreasing the organic substance concentration in ultrapure water, and, subsequently the approach a mixed bed type ion exchange unit removes this disassembled organic substance is learned. Moreover, it is also known by using the ultraviolet rays which have the wavelength of 180-190nm (especially 184.9nm) as ultraviolet rays which irradiate the primary pure water which is processed water that disassembly of the content organic substance will be attained efficiently (JP,1-164488,A).

[0005] However, when it processed in the secondary system system which has the black light which generates the ultraviolet rays which have the wavelength of 180-

190nm for the primary pure water which is processed water which decreased organic substance concentration even to low concentration extremely by the primary system system, and a mixed bed type ion exchange unit, the problem that where of processed underwater the TOC concentration and the dissolved oxygen concentration which passed the mixed bed type ion exchange unit went up compared with primary pure water before processing in a secondary system system occurred. Moreover, in the secondary system system which has arranged the film deaerator in the latter part of the black light which generates the ultraviolet rays which have the wavelength of 180-190nm, the problem that degradation of the degassing film of a film deaerator became remarkable occurred. [0006] That is, when processing the primary pure water which decreased organic substance concentration even to low concentration extremely by the primary system system by the conventional secondary system system, while saying that degradation of the increment in the TOC concentration in the obtained ultrapure water and dissolved oxygen concentration, the degassing film of the device which constitutes a secondary system system, especially a film deaerator, the ion exchange resin of an ion exchange unit, etc. became remarkable, there was a title. [0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention was made that the above-mentioned conventional problem should be solved, and aims at offering the ultrapure water equipments which prevent mostly the increment in the TOC concentration in ultrapure water, and dissolved oxygen concentration, and degradation of a device.

[0008]

[Means for Solving the Problem] As mentioned above, when processing the primary pure water which decreased organic substance concentration even to low concentration extremely by the primary system system by the conventional secondary system system, the ion exchange resin with which went up greatly compared with primary pure water before processed underwater the TOC concentration and dissolved oxygen concentration which passed the mixed bed type ion exchange unit process in a secondary system system, and the ion exchange unit was filled up deteriorates. Furthermore, in the secondary system system which has arranged the film deaerator in the latter part of the black light which generates the ultraviolet rays which have the wavelength of 180-190nm, degradation of the degassing film of a film deaerator becomes remarkable.

[0009] It found out that the hydrogen peroxide (H_2O_2) of a minute amount leaked at the black light outlet concerned about these problems when the ultraviolet rays which have the wavelength of 180-190nm, and the ultraviolet rays which have the peak of wavelength in 184.9nm are especially irradiated with a black light to the primary pure water which decreased organic substance concentration even to low concentration extremely, as a result of this invention persons' inquiring wholeheartedly. As shown in a degree type as a device which the hydrogen peroxide of a minute amount generates, Oeta radical (hydroxy radical) generated by ultraviolet-rays disassembly of water cannot react with the minute amount primary pure underwater organic substance, but the device which OH radicals react and generate is shown.

[0010] A fragment, the organic substance, etc. of detailed resin are generated from ion exchange resin by carrying out oxidation degradation of the ion exchange resin inside $H_2O + h\nu \rightarrow \cdot OH + \cdot OH$, $OH \rightarrow H_2O_2$, and the polisher equipment (ion exchange unit) with which the leaking hydrogen peroxide was installed in the latter part. It can be surmised that the processed underwater TOC concentration which passed polisher equipment (ion exchange unit) rose compared with primary pure water before processing in a secondary system. Moreover, in case the leaking hydrogen peroxide carries out oxidation degradation of the ion exchange resin inside polisher equipment (ion exchange unit), it is surmised by disassembling some hydrogen peroxides into oxygen and water that the processed underwater dissolved oxygen concentration which passed polisher equipment (ion exchange unit) went up compared with primary pure water before processing in a secondary system. Furthermore, when the film deaerator has been arranged in the latter part of the black light which generates the ultraviolet rays which have the wavelength of 180-190nm, it can be surmised that the degassing film of a film deaerator carried out oxidation degradation quickly with the leaking hydrogen peroxide.

[0011] Then, the ultrapure water equipments concerning this invention are characterized by having arranged the 1st black light which generates the ultraviolet rays which have the wavelength of 180-190nm in the ultrapure water equipments which manufacture ultrapure water from primary pure water, the 2nd black light which generates the ultraviolet rays which consist of wavelength exceeding 190nm, a film deaerator, and polisher equipment along passage.

[0012] Moreover, the ultrapure water equipments concerning this invention are characterized by having arranged the single bed system ion exchange unit filled up with the anion exchange resin, the black light which generates the ultraviolet rays which have the wavelength of 180-190nm, a film deaerator, and polisher equipment along passage in the ultrapure water equipments which manufacture ultrapure water from primary pure water.

[0013] Furthermore, the ultrapure water equipments concerning this invention are characterized by having arranged the black light which generates the ultraviolet rays which have the wavelength of 180-190nm, the catalyst resin equipment filled up with palladium catalyst resin, and polisher equipment along passage in the ultrapure water equipments which manufacture ultrapure water from primary pure water.

[0014] In this invention, the primary pure water which is processed water is introduced into the 1st black light which generates the ultraviolet rays which have the wavelength of 180-190nm, and the organic substance dissolved in processed underwater one is disassembled even into an organic acid or a carbon dioxide nearly completely. Next, processed water is introduced into the 2nd black light which generates the wavelength which exceeds 190nm from the 1st black light, and the hydrogen peroxide of the minute amount contained in processed underwater one is disassembled into oxygen and water. Subsequently, processed water is introduced into the film deaerator which equipped the gas transparency film from the 2nd black light, and the carbon dioxide generated in the 1st black light and the oxygen generated in the 2nd black light are removed. The processed water by

which degasifying was carried out to the last in the film deaerator is introduced into polisher equipment from a film deaerator, and a processed underwater ion component is removed.

[0015] Moreover, in this invention, while the primary pure water which is processed water is introduced into an anion exchange resin and the single bed system ion exchange unit especially filled up with the strong base nature anion exchange resin preferably and a processed underwater anion component is removed, processed underwater pH is shifted to an alkali side. Next, processed water is introduced into the black light which generates the ultraviolet rays which have the wavelength of 180-190nm, and the organic substance dissolved in processed underwater one is disassembled even into an organic acid or a carbon dioxide nearly completely. Moreover, since pH of processed water has shifted to an alkali side the hydrogen peroxide generated by the reaction of O₂ radicals to coincidence, it autolyzes, and it changes to oxygen and water. Subsequently, processed water is introduced into the film deaerator equipped with the gas transparency film, and the oxygen and the carbon dioxide which were generated with the black light are removed. The processed water by which degasifying was carried out to the last in the film deaerator is introduced into polisher equipment, and a processed underwater ion component is removed.

[0016] Furthermore, in this invention, the primary pure water which is processed water is introduced into the black light which generates the ultraviolet rays which have the wavelength of 180-190nm, and the organic substance dissolved in processed underwater one is disassembled even into an organic acid or a carbon dioxide nearly completely. Next, processed water is introduced into the catalyst resin equipment with which it filled up with the catalyst resin which supported palladium, and a processed underwater hydrogen peroxide reacts with the hydrogen generated in the black light on the catalyst resin intermediation front face which supported palladium, and it changes to water.

[0017] Processed water is introduced into polisher equipment and a processed underwater ion component is removed by the $H_2 + O_2 + H_2 + Pd \rightarrow 2H_2O + Pd$ last.

[0018] The primary pure water set as the object of processing in this invention usually has the following [16 or more M-Ω-cm of electrical conductivity, 100 or less particulate numbers/ml 0.2 micrometers or more, and TOC concentration 5ppb extent] in use.

[0019] Moreover, as a black light which generates the ultraviolet rays which have the wavelength of 180-190nm, 180-190nm of 254nm ultraviolet rays which are sterilization wavelength may be generated in coincidence, as long as it especially generates ultraviolet rays with a wavelength of 184.9nm. Although there is especially no limit as the above-mentioned black light, in this invention, it is desirable to use the low voltage ultraviolet ray lamp for ultraviolet-rays oxidation. In addition, the primary pure underwater organic substance which is (2) processed water carries out oxidative degradation of the reaction by these ultraviolet rays to the phase of organic acids, such as a carboxylic acid, by OH radical (hydroxy radical) which is as having been shown below and was generated from (1) primary pure water — having — (3) — oxidative degradation is further carried out even to a carbon dioxide by — section

[0020] (1) When $\text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \cdot\text{OH}$ (2) $\text{R}-\text{C}^+\cdot, \text{OH}^- \rightarrow \text{RCOO}^-$ (3) $\text{RCOO}^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, and the primary pure underwater dissolved organic substance that is processed water are minute amounts, a hydrogen peroxide is generated in coincidence by the reaction of (4) OH radicals.

[0021] (4) Although there is especially no limit as a black light which generates $\cdot\text{OH}$, $\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$, and the wavelength exceeding 190nm, in this invention, the ultraviolet ray lamp for sterilization whose dominant wavelength is 254nm can be used suitably. The reason for using the black light which generates the wavelength exceeding 190nm here is because a hydrogen peroxide is newly generated in processed underwater one, when the black light which generates ultraviolet rays with a wavelength of 190nm or less and the ultraviolet rays which have especially the wavelength of 184.9nm is used. In addition, the reaction by the above-mentioned ultraviolet rays is as having been shown below, and the hydrogen peroxide of the minute amount contained in (5) processed underwater one is disassembled into oxygen and water.

[0022] (5) When removing an ion component from processed underwater one after irradiating ultraviolet rays with $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ and a black light, usually introduce processed water into polisher equipment. In order to remove processed underwater a carbon dioxide, an organic acid, or other ion components as polisher equipment used at this time, the mixed bed type ion exchange unit of the non-reproducing mold filled up with a strong base nature anion exchange resin and cation exchange resin can be used preferably. As ion exchange resin used for an ion exchange unit, there is no crushing similar to a new article or it, and the ion-exchange engine performance is high, and a thing without elution is desirable. The engine performance required of ion exchange resin is the same also about the strong base nature anion exchange resin filled up with and used for the single bed system ion exchange unit of the playback mold used by this invention, or a non-reproducing mold.

[0023] In this invention, if the primary pure water which is processed water is introduced into an anion exchange resin and the single bed system ion exchange unit preferably filled up with the strong base nature anion exchange resin, while a processed underwater anion component is removed, processed underwater pH will be shifted to an alkali side, but at this time, pH of processed water is set up so that it may become eight to about 12.

[0024] Moreover, as degassing film used for a film deaerator, an effective film surface product is large and a thing without the elution of a degassing membrane component is desirable.

[0025] Although what supported palladium as a catalyst component is used for resin, such as an anion exchange resin, as catalyst resin with which catalyst resin equipment is filled up, it is desirable to have more detailed pore and to use catalyst resin with big surface area from the purpose which raises catalytic activity. Moreover, although the ultrapure water obtained by this invention will be supplied to the point of use and it will be used, 18 or more MΩ-cm of electrical conductivity, TOC concentration, and dissolved oxygen concentration are raised for the water quality of ultrapure water to 1 or less ppb.

[0026]

[Embodiment of the Invention] Below, the example of this invention is explained at a detail, referring to a drawing. In addition, in each drawing, the same sign is given to the same configuration and detailed explanation is omitted. Moreover, this invention will not be the thing which does not deviate from the summary and which is limited to this example, if it becomes. Drawing 4 is drawing having shown one example of the primary water purifying apparatus for manufacturing the primary pure water which is the candidate for operation of this invention.

[0027] In drawing 4, a film pre-treatment equipment (Nomura micro Science, Inc., NML-E) for a sign 1 to remove the suspended matter component in a city water and a sign 2 are reverse osmotic membrane equipment (NITTO DENKO CORP., NTR-759, UP). Moreover, it is a mixed bed type ion exchange equipment, strong base nature anion-exchange-resin Duolite alpha-113plus (Ioam & Haas) is used as an anion exchange resin, and they use 23l. of strong acid nature cation-exchange-resin Duolite C-20 (Ioam & Haas) as 33l. and cation exchange resin, and after signs 3 and 6 reproduce these beforehand and change them into Oeta mold and H mold, it carries out mixed filling. In addition, 0.9Eq of ion exchange capacity of the mixed bed type ion exchange units 3, 6, and 11 is /l-Resin. A sign 4 is vacuum deairing equipment of the nitrogen gas addition method which the water seal type vacuum pump (two-Country Machine industry, 25BET, 2500l. / min, 25torr) 16 was connected, was filled up with the Tellerette S type (Nittetu Chemical Engineering, Ltd., 250mm of diameters of restoration, 2000mm of packed bed quantities) as a filler, and set the rate of a volume ratio of nitrogen gas and processed water to 0.03:1. A sign 5 is a low voltage ultraviolet ray lamp oxidation system (1000 Shirota ****, Inc., tauDFL-4, and exposure 0.25 kWh/m³), and generates the ultraviolet rays with a peak of the wavelength near 185nm. Moreover, plate type heat exchange equipment (Hisaka Factory, UX-016-HJ-8) for a sign 7 to keep water temperature constant at 25 degrees C and a sign 8 are primary demineralised water tanks made from PVDF which ***** the generated primary pure water one time. In addition, the film pre-treatment equipment 1 is classified for a pretreatment system and from reverse osmotic membrane equipment 2 to the primary demineralised water tank 8 with a primary system system here. This example and this example of a comparison were carried out for the primary pure water manufactured using the primary water purifying apparatus constituted in this way.

[0028] (An example 1 and example 1 of a comparison) Drawing 1 is drawing having shown the configuration of the ultrapure water equipments (secondary system system) which are one example of this invention.

[0029] In drawing 1, a sign 9 is a low voltage ultraviolet ray lamp oxidation system (1000 Shirota ****, Inc., tauDFL-4, and exposure 0.25 kWh/m³), and the ultraviolet rays with a peak of the wavelength near 185nm are irradiated. A sign 10 is ultraviolet disinfection lamp equipment (an AKUA fine company, MP-2-SL, and 0.06 kWh/m³), and generates the ultraviolet rays which make sterilization wavelength of 254nm the dominant wavelength. A sign 11 is 2 19 or 3m of effective film surface products. It is the film deaerator which was filled up with the degassing membrane module (KISUTO international Tokyo, Inc., RIKISERU 5PCmu-113), and equipped the dry vacuum pump (Unozawa-Gumi Iron Works, Ltd., tauS075, 1500 l/min,

25torr). It is polisher equipment, strong base nature anion-exchange-resin Duolite A-113p1us (Iom & Haas) is used as an anion exchange resin, and it uses 23l. of strong acid nature cation-exchange-resin Duolite C-20 (Iom & Haas) as 33l. and cation exchange resin, and after a sign 12 reproduces these beforehand and changes them into Oeta mold and H mold, it serves as a mixed bed type ion exchange unit which carried out mixed filling. 0.9Eq of ion exchange capacity of this mixed bed type ion exchange unit is /l-Resin.

[0030] Moreover, Path A is Rhine which bypasses ultraviolet disinfection lamp equipment 10 and the film deaerator 11, and supplies the processed water with which the ultraviolet rays with a peak of the wavelength near 185nm were irradiated in the low voltage ultraviolet ray lamp oxidation system 9 for the comparison with the ultrapure water equipments of this invention to polisher equipment 12. In addition, the continuous system hydrogen-peroxide concentration meter (Electrochemistry Instrument, CHP-003) was used for measurement of the processed underwater hydrogen-peroxide concentration in the outlet of the low voltage ultraviolet ray lamp oxidation system 9, the inlet port of polisher equipment 12, and an outlet.

[0031] The Atsugi city water was used as raw water supplied to the film pre-treatment equipment 1, and the primary system system generated primary pure water. The average water quality of the obtained primary pure water was electrical conductivity 18.0 M omega-cm, tauOC concentration 1.1ppb, and dissolved-oxygen-concentration 1.3ppb. Subsequently, from the primary demineralised water tank 8, primary pure water was supplied to the secondary system system, and ultrapure water was manufactured continuously with time (example 1).

[0032] Moreover, in the low voltage ultraviolet ray lamp oxidation system 9, except having bypassed ultraviolet disinfection lamp equipment 10 and the film deaerator 11, and Path alpha having supplied in them the processed water with which the ultraviolet rays with a peak of the wavelength near 185nm were irradiated to polisher equipment 12, it was made completely the same as that of an example 1, and ultrapure water was manufactured continuously with time (example 1 of a comparison). In addition, in this example and this example of a comparison, both the processed underwater hydrogen-peroxide concentration in the outlet of the low voltage ultraviolet ray lamp oxidation system 9 was 0.02 ppm.

[0033] The water quality measurement result of the processed water in the inlet port and outlet of polisher equipment 12 in this example and this example of a comparison is shown in Table 1.

[0034]

[Table 1]

	実施例 1		比較例 1	
	入口	出口	入口	出口
電気伝導度 (MΩ・cm)	18.1	18.2	18.1	18.2
T O C (ppb)	1.0	0.8	1.0	1.3
溶存酸素 (ppb)	0.5	0.5	0.5	4.3
H ₂ O ₂ (ppm)	0.00	0.00	0.02	0.00

In an example 1, the processed underwater hydrogen-peroxide concentration in the inlet port of polisher equipment 12 is decreasing with 0.00 ppm to the processed

underwater hydrogen-peroxide concentration in the outlet of the low voltage ultraviolet ray lamp oxidation system 9 having been 0.02 ppm so that clearly from Table 1. The processed underwater hydrogen-peroxide concentration in the inlet port of polisher equipment 12 was [in / on the other hand / the example 1 of a comparison] equivalent to the processed underwater hydrogen-peroxide concentration of 0.02 ppm in the outlet of the low voltage ultraviolet ray lamp oxidation system 9. In the example 1, to the processed underwater hydrogen peroxide having been disassembled since ultraviolet disinfection lamp equipment 10 was made to pass processed water, since the pie pass of the ultraviolet disinfection lamp equipment 10 was carried out, a processed underwater hydrogen peroxide is not disassembled, but by the example 1 of a comparison, it is guessed that this is what the hydrogen peroxide leaked from the low voltage ultraviolet ray lamp oxidation system 9 reached to the inlet port of polisher equipment 12.

[0035] Consequently, although the TOC concentration in the outlet of polisher equipment 12 decreases remarkably and the rise of dissolved oxygen concentration is also prevented in the example 1 as compared with the inlet port of polisher equipment 12, in the example 1 of a comparison, tauOC concentration and dissolved oxygen concentration in an outlet of polisher equipment 12 are high compared with both the examples 1, and the elution of a processed underwater organic component and the increment in dissolved oxygen are accepted.

[0036] Although polisher equipment 12 was fully able to demonstrate the predetermined engine performance since the processed underwater hydrogen peroxide was disassembled in the example 1, this In the example 1 of a comparison, so that clearly from processed underwater hydrogen-peroxide concentration decreasing with 0.00 ppm at the outlet of polisher equipment 12 The hydrogen peroxide leaked from the low voltage ultraviolet ray lamp oxidation system 9 carries out oxidation degradation of the ion exchange resin in polisher equipment 12, and generates the organic substance etc. Moreover, since the processed underwater hydrogen peroxide generated oxygen and water on the ion-exchange-resin front face when carrying out oxidation degradation of the ion exchange resin in polisher equipment 12, and the TOC concentration and dissolved oxygen concentration in treated water were made to increase, it thinks.

[0037] (An example 2 and example 2 of a comparison) Drawing 2 is drawing having shown the configuration of the ultrapure water equipments (secondary system system) which are other examples of this invention.

[0038] In drawing 2, it is a single bed system ion exchange equipment, a sign 13 reproduces beforehand strong base nature anion-exchange-resin Duolite A-113plus(loam & Haas)56l. as an anion exchange resin, and after changing into OH mold, it is filled up with it. Signs 9, 11, and 12 are a low voltage ultraviolet ray lamp oxidation system, a film deaerator, and polisher equipment, respectively, and are completely the same as that of drawing 1.

[0039] Path B is Rhine which bypasses the single bed system ion exchange equipment 13 for the comparison with the ultrapure water equipments of this invention, and supplies the primary pure water which is processed water to the low voltage ultraviolet ray lamp oxidation system 9.

[0040] And from the primary demineralised water tank 8, primary pure water was

supplied to these ultrapure water equipments (secondary system system), and ultrapure water was manufactured continuously with time (example 2).

[0041] Moreover, except having bypassed the single bed system ion exchange equipment 13 according to Path B, and having supplied the primary pure water from the primary demineralised water tank 8 to the low voltage ultraviolet ray lamp oxidation system 9, it was made completely the same as that of an example 2, and ultrapure water was manufactured continuously with time (example 2 of a comparison).

[0042] The water quality measurement result of the processed water in the inlet port and outlet of polisher equipment 12 in this example and this example of a comparison is shown in Table 2.

[0043]

[Table 2]

	実施例 2		比較例 2	
	入口	出口	入口	出口
電気伝導度 (MΩ・cm)	17.8	18.2	18.0	18.2
T O C (ppb)	0.9	0.7	1.0	1.3
溶存酸素 (ppb)	0.5	0.5	0.5	0.5
H ₂ O ₂ (ppm)	0.00	0.00	0.02	0.00

In addition, in this example and this example of a comparison, the processed underwater hydrogen-peroxide concentration in the outlet of the low voltage ultraviolet ray lamp oxidation system 9 was 0.00 ppm and 0.02 ppm, respectively.

[0044] In the example 2, the processed underwater hydrogen-peroxide concentration in the inlet port and outlet of polisher equipment 12 was 0.00 ppm, and its processed underwater hydrogen-peroxide concentration in the inlet port of polisher equipment 12 was [in / on the other hand / the example 1 of a comparison] equivalent to the processed underwater hydrogen-peroxide concentration of 0.02 ppm in the outlet of the low voltage ultraviolet ray lamp oxidation system 9 so that clearly from Table 2, since this made the single bed system ion exchange unit 13 pass processed water in the example 2 — pH of processed water — an alkali side — a shift (pH in this example — measurement of 8.7 and pH — the pH meter for pure water —) Since it was depended and made Toa Electronics, Ltd. and FAR-101 and the single bed system ion exchange equipment 13 was bypassed in the example 2 of a comparison to the hydrogen peroxide generated with the low voltage ultraviolet ray lamp oxidation system 9 having autolyzed pH of the processed water supplied to the low voltage ultraviolet ray lamp oxidation system 9 is near neutrality. For this reason, in order that the hydrogen peroxide generated within the low voltage ***** lamp oxidation system 9 may not autolyze, what the hydrogen peroxide leaked and reached from the low voltage ultraviolet ray lamp oxidation system 9 to the inlet port of polisher equipment 12 is conjectured.

[0045] Consequently, although the TOC concentration in the outlet of polisher equipment 12 decreases remarkably and the rise of dissolved oxygen concentration is also prevented in the example 2 as compared with the inlet port of polisher equipment 12, in the example 2 of a comparison, tauOC concentration and dissolved oxygen concentration in an outlet of polisher equipment 12 are high

compared with both the examples 1, and the elution of a processed underwater organic component and the increment in dissolved oxygen are accepted.

[0046] Although polisher equipment 12 was fully able to demonstrate the predetermined engine performance since the processed underwater hydrogen peroxide autolyzed in the example 2, this In the example 2 of a comparison, so that clearly from processed underwater hydrogen-peroxide concentration decreasing with 0.00 ppm at the outlet of polisher equipment 12 The hydrogen peroxide leaked from the low voltage ultraviolet ray lamp oxidation system 9 carries out oxidation degradation of the ion exchange resin in polisher equipment 12, and generates the organic substance etc. Moreover, since the processed underwater hydrogen peroxide generated oxygen and water on the ion-exchange-resin front face when carrying out oxidation degradation of the ion exchange resin in polisher equipment 12, and the TOC concentration and dissolved oxygen concentration in treated water were made to increase, it thinks.

[0047] (An example 3 and example 3 of a comparison) Drawing 3 is drawing having shown the configuration of the ultrapure water equipments (secondary system system) which are other examples of this invention.

[0048] In drawing 3, a sign 14 is palladium catalyst resin equipment filled up with 56l. (Bayer, K6333) of catalyst resin which supported palladium to resin support. Moreover, signs 9 and 12 are a low voltage ultraviolet ray lamp oxidation system and polisher equipment, respectively, and are completely the same as that of drawing 1.

[0049] Path C is Rhine which bypasses palladium catalyst resin equipment 14 and supplies the processed water with which the ultraviolet rays with a peak of the wavelength near 185nm were irradiated in the low voltage ultraviolet ray lamp oxidation system 9 for the comparison with the ultrapure water equipments of this invention to polisher equipment 12.

[0050] And from the primary demineralised water tank 8, primary pure water was supplied to these ultrapure water equipments (secondary system system), and ultrapure water was manufactured continuously with time (example 3).

[0051] Moreover, except having bypassed palladium catalyst resin equipment 14 according to Path C, and having supplied the primary pure water from the primary demineralised water tank 8 to polisher equipment 12, it was made completely the same as that of an example 3, and ultrapure water was manufactured continuously with time (example 3 of a comparison).

[0052] The water quality measurement result of the processed water in the inlet port and outlet of polisher equipment 12 in this example and this example of a comparison is shown in Table 3.

[0053]

[Table 3]

	実施例 3		比較例 3	
	入口	出口	入口	出口
電気伝導度 (MΩ・cm)	17.9	18.2	18.1	18.2
T O C (ppb)	0.8	0.7	1.0	1.2
溶存酸素 (ppb)	0.8	0.8	0.8	4.8
H ₂ O ₂ (ppm)	0.00	0.00	0.02	0.00

In addition, in this example and this example of a comparison, both the processed underwater hydrogen-peroxide concentration in the outlet of the low voltage ultraviolet ray lamp oxidation system 9 was 0.02 ppm.

[0054] In the example 3, the processed underwater hydrogen-peroxide concentration in the inlet port and outlet of polisher equipment 12 was 0.00 ppm, and its processed underwater hydrogen-peroxide concentration in the inlet port of polisher equipment 12 was [in / on the other hand / the example 3 of a comparison] equivalent to the processed underwater hydrogen-peroxide concentration of 0.02 ppm in the outlet of the low voltage ultraviolet ray lamp oxidation system 9 so that clearly from Table 3. In the example 3, to the hydrogen peroxide generated within the low voltage ultraviolet ray lamp oxidation system 9 since palladium catalyst resin equipment 14 was made to pass processed water having been disassembled, since palladium catalyst resin equipment 14 was bypassed, the hydrogen peroxide generated within the low voltage ultraviolet ray lamp oxidation system 9 is not disassembled, but by the example 3 of a comparison, it is guessed that this is what the hydrogen peroxide leaked from the low voltage ultraviolet ray lamp oxidation system 9 reached to the inlet port of polisher equipment 12.

[0055] Consequently, although the TOC concentration in the outlet of polisher equipment 12 decreases remarkably and the rise of dissolved oxygen concentration is also prevented in the example 3 as compared with the inlet port of polisher equipment 12, in the example 3 of a comparison, tauOC concentration and dissolved oxygen concentration in an outlet of polisher equipment 12 are high compared with both the examples 3, and the elution of a processed underwater organic component and the increment in dissolved oxygen are accepted.

[0056] Although polisher equipment 12 was fully able to demonstrate the predetermined engine performance since the processed underwater hydrogen peroxide was disassembled in the example 3, this In the example 3 of a comparison, so that clearly from processed underwater hydrogen-peroxide concentration decreasing with 0.00 ppm at the outlet of polisher equipment 12 The hydrogen peroxide leaked from the low voltage ultraviolet ray lamp oxidation system 9 carries out oxidation degradation of the ion exchange resin in polisher equipment 12, and generates the organic substance etc. Moreover, since the processed underwater hydrogen peroxide generated oxygen and water on the ion-exchange-resin front face when carrying out oxidation degradation of the ion exchange resin in polisher equipment 12, and the TOC concentration and dissolved oxygen concentration in treated water were made to increase, it thinks.

[0057] As mentioned above, in the ultrapure water equipments of this invention, various kinds of failures resulting from the hydrogen peroxide generated in the process in which ultrapure water is manufactured, and especially the thing for which degradation of devices, such as a rise of the TOC concentration in ultrapure water and dissolved oxygen concentration and ion exchange resin of an ion exchange unit, can be prevented mostly are clear so that clearly.

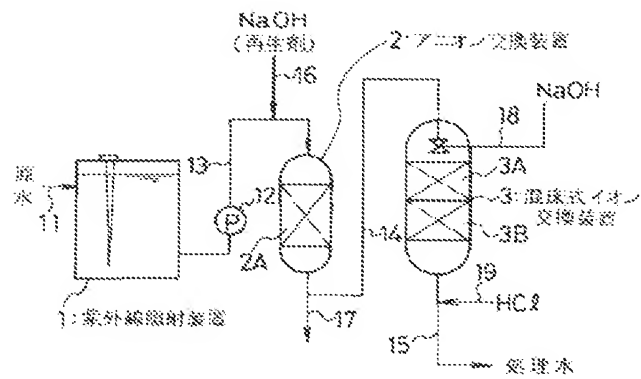
[0058]

[Effect of the Invention] As explained in full detail above, according to this invention, the processed water (primary pure water) containing a hydrogen

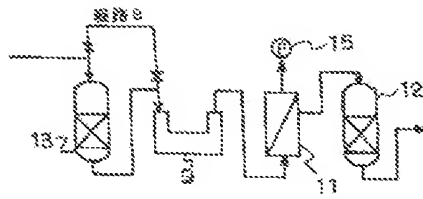
peroxide The black light or palladium catalyst resin equipment which generates the wavelength exceeding 190nm is passed. Or since the black light which generates the ultraviolet rays which have the wavelength of 180--190nm for processed water is passed after shifting pH of processed water to an alkali side, it becomes possible to disassemble and remove the hydrogen peroxide generated in the manufacture process of ultrapure water. For this reason, since degradation of the ion exchange resin resulting from the hydrogen peroxide generated to processed underwater one and generating of oxygen can be prevented mostly, degradation of devices, such as an increment in the TOC concentration in ultrapure water and dissolved oxygen concentration, ion exchange resin of an ion exchange unit, and degassing film of a film deaerator, can be prevented mostly.

[Translation done.]

Drawing selection drawing 1

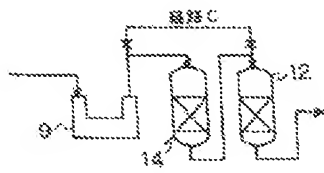


[Translation done.]



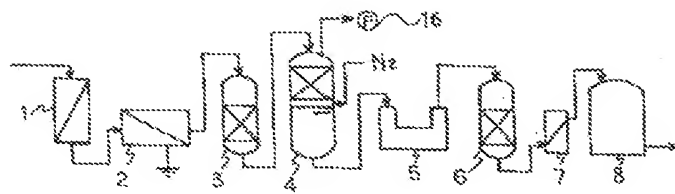
[Translation done.]

Drawing selection drawing 3



[Translation done.]

Drawing selection drawing 4



[Translation done.]